

Log Out Order Form Work Files View Cart

[Browse Codes](#) [IP Listings](#) [Prior Art](#) [Derwent](#) [Advanced](#) [Books](#)

The Delphion Integrated View

Other Views:
[INPADOC](#) | [Derwent...](#)

Title: **JP8031425A2: BATTERY**

► [Want to see a more descriptive title highlighting what's new about this invention?](#)

Country: JP Japan

Kind: A (See also: [JP8031425B4](#))

Inventor(s): SHIMAMURA HARUNARI
YOSHIZAWA KOJI
MIURA AKIRA
OTA AKIRA

Applicant/Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD



Inquire Regarding
Licensing

[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: Feb. 2, 1996 / July 11, 1994

Application Number: JP1994000158598

IPC Class:

H01M 4/90; B01J 23/34; H01M 12/06;

Priority Number(s): July 11, 1994 JP1994000158598

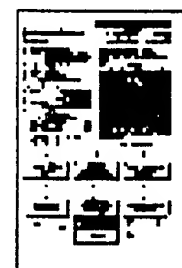
Abstract: **Purpose:** To obtain the air battery, which can increase the quantity of discharge in the high load condition, by using an air battery, in which Mn₃O₄ is used as the catalyst, for positive electrode, and Zn for negative electrode, and the solution, which is mainly composed of KOH, for electrolyte.



Constitution: In a battery using an air battery for positive electrode, as the positive electrode, in which oxygen is used as the active material thereof and which generates the electrochemical reaction on the battery, an air battery, in which Mn₃O₄ is used as the catalyst, is used. Furthermore, Zn is used for negative electrode, and the solution, which is mainly composed of KOH, is used for electrolyte. In this case, Mn₃O₄ at 15-30m²/g of specific surface area or at 10μm or less of mean grain diameter is desirable. Since the lowering of the specific surface area of this Mn₃O₄ due to the reaction with the electrolyte is not generated, the catalyst ability thereof is excellently maintained. A battery, which has efficient discharging characteristic, is thereby realized.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

► [See a clear and precise summary of the whole patent, in understandable terms.](#)



View
Image

1 pag

Family: none



(19)

(11) Publication number:

08

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **06158598**(51) Intl. Cl.: **H01M 4/90 B01J 23/34 H01M**(22) Application date: **11.07.94**

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 02.02.96</p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC LTD</p> <p>(72) Inventor: SHIMAMURA HARUNAR YOSHIZAWA KOJI MIURA AKIRA OTA AKIRA</p> <p>(74) Representative:</p>
---	---

(54) BATTERY

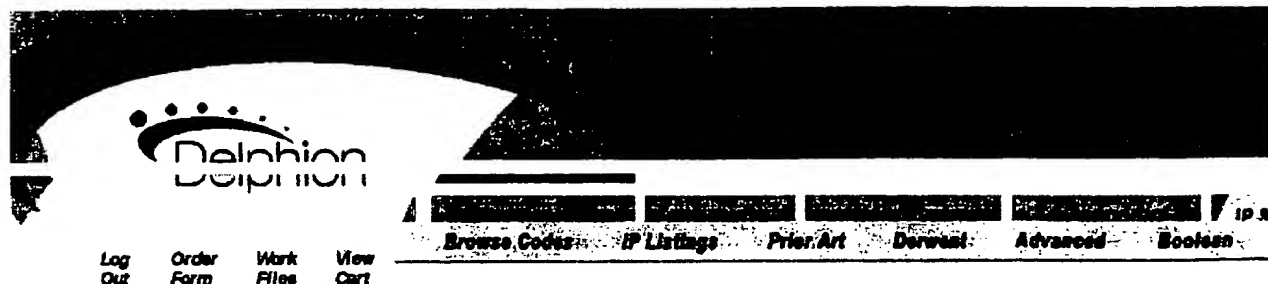
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the air battery, which can increase the quantity of discharge in the high load condition, by using an air battery, in which Mn_3O_4 is used as the catalyst, for positive electrode, and Zn for negative electrode, and the solution, which is mainly composed of KOH, for electrolyte.

CONSTITUTION: In a battery using an air battery for positive electrode, as the positive electrode, in which oxygen is used as the active material thereof and which generates the electrochemical reaction on the battery, an air battery, in which Mn_3O_4 is used as the catalyst, is used. Furthermore, Zn is used for negative electrode, and the solution, which is mainly composed of KOH, is used for electrolyte. In this case, Mn_3O_4 at 15-30m²/g of specific surface area or at 10 μ m or less of mean grain diameter is

desirable. Since the lowering of the specific surface area of this Mn_3O_4 due to the reaction with the electrolyte is not generated, the catalyst ability thereof is excellently maintained. A battery, which has efficient discharging characteristic, is thereby realized.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



Air depolarised battery - comprising positive air electrodes using manganese oxide catalyst zinc negative electrode and potassium hydroxide electrolyte

Assignee: **MATSUSHITA DENKI SANGYO KK** Standard company (MATU...)
 Inventor(s): **none**
 Accession / Update: **1996-144171 / 200130**
 IPC Class: **H01M 4/90 ; B01J 23/34 ; H01M 12/06 ;**
 Derwent Classes: **L03; X16;**
 Manual Codes: **L03-E01B2(Air or oxygen electrodes) , X16-B01D(Metal-halogen) , X16-D(Hybrid cells, etc.) , X16-E06(Fuel and hybrid cell electrodes)**

Derwent Abstract

DERWENT RECORD

(JP8031425A) Battery comprises an air electrode using Mn3O4 as catalyst for a positive electrode. Zn for a negative electrode and an aq. soln. based on KOH for an electrolyte. Pref. the Mn3O4 has 15-30 sq.m/g of specific surface or up to 10 microns of average particle dia.

Use - The battery is suitable for a battery using positive electrode of air electrode comprising manganese oxide.

Advantage - The battery has at least 2300 mAh of discharge character by using improved air electrode made of Mn3O4 catalyst for positive electrode.

Abstract info: **JP8031425A: Dwg.0/3**

Family:

Patent	Issued	DW Update	Pages	Language	IPC Class
JP8031425A *	Feb. 02, 1996	199615	4	English	H01M 4/90
Local appls.: JP1994000158598 ApplDate:1994-07-11 (94JP-0158598)					
JP3168833B2 =	May 21, 2001	200130	5	English	H01M 4/90
Local appls.: Previous Publ. JP08031425 (JP 8031425)					
JP1994000158598 ApplDate:1994-07-11 (94JP-0158598)					

Priority Number(s):

Application Number	Application Date	Original Title
JP1994000158598	July 11, 1994	BATTERY

Unlinked Registry 1512U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-31425

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/90	X			
B 0 1 J 23/34	M			
H 0 1 M 12/06	F			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-158598

(22) 出願日 平成6年(1994)7月11日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 島村 治成

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 芳澤 浩司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 三浦 晃

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

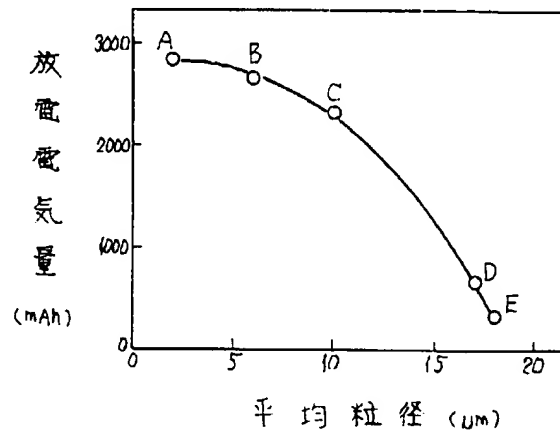
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【目的】 空気電池の長期保存による放電性能の劣化を改善することを目的とする。

【構成】 酸素を活性物質とする正極の触媒としてマンガン酸化物のうち Mn_3O_4 を用い、かつその比表面積が $15 \sim 30 m^2/g$ 、あるいは平均粒径が $10 \mu m$ 以下のものを使用することでアルカリ水溶液に対して安定で、かつ保存後の放電特性に優れた空気電池を提供するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】酸素を活性物質として電極上で電気化学反応を起こさせる正極に、 Mn_3O_4 を触媒とする空気電極を用い、負極に亜鉛、水酸化カリウムを主成分とした水溶液を電解液にそれぞれ用いた電池。

【請求項2】触媒として比表面積が $15 \sim 30 m^2/g$ 、あるいは平均粒径が $10 \mu m$ 以下である Mn_3O_4 を用いた空気電極を正極に用い、負極には亜鉛、電解液には水酸化カリウムを主成分とした水溶液を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マンガン酸化物を構成要素の一つとする空気電極を正極に用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来この種の電池は、 $\gamma-MnOOH$ を $250 \sim 450^\circ C$ の温度で熱処理して、作製したマンガン酸化物を活性炭粉末とフッ素樹脂結着剤と導電材とともに混合して作製した空気電極を用いていた（例えば特開昭59-171468号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この従来の方法で作製されたマンガン酸化物を用いると、水酸化カリウムを主成分とした水溶液からなる電解液によりマンガン酸化物が変質し、高効率放電ができないという問題があった。

【0004】上記の問題は、以下の理由により起こる。即ち、 $\gamma-MnOOH$ を熱処理して作製したマンガン酸化物は、全重量の約75%を Mn_2O_3 が占め、残りの約25%を Mn_3O_4 が占めている。ここで主体をなす Mn_2O_3 は水酸化カリウムを主体とした電解液によって変質を受けやすく、触媒機能に必要な比表面積の低下を起こし、これがために高効率放電ができなくなっている。

【0005】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するため本発明は、触媒として比表面積が $15 \sim 25 m^2/g$ 、あるいは平均粒径が $10 \mu m$ 以下の Mn_3O_4 を用いて空気電極を作製し、さらにその空気電極を正極に用いて電池を作製し、高負荷における放電電量を増大させるものである。

【0006】

【作用】この構成によれば、触媒をなす Mn_3O_4 が、水酸化カリウムを主体とした電解液と反応して比表面積の低下を生じることがなくその触媒能が良好に維持されるため、この Mn_3O_4 を用いた空気電極を正極に使用した空気電池の放電電量の増加が可能にできる。

【0007】

【実施例】以下本発明の実施例について、図面を参照し

ながら説明する。

【0008】図1(A)に、本発明の実施例で用いた単3型空気亜鉛電池の構造断面図を示す。図中の4は、図1(B)に拡大して示した通り、触媒層1、集電体2、およびガス拡散層3によって構成された3層構造の本発明の特徴とする空気電極である。

【0009】空気電極4は、線径約 $0.15 mm$ のステンレス線を40メッシュ相当に織りニッケルメッキした集電体2の両面に触媒層1のシートを圧着する。この触媒層シートは、カーボンブラック1.5kg、活性炭4.5kg、マンガン酸化物6kgおよびフッ素樹脂粉末0.88kgを混合し、この合剤に水25kgを加え混練した後、押し出し成形により偏平帯状にし、更に約 $60^\circ C$ に加熱した2本の圧延ローラー間に通して圧延し $0.6 mm$ のシートにしたものである。触媒層1および集電体2からなる平板を湾曲し両端部の1部を重ねて円筒形とする。ついで、一部の触媒層1を取り除いて集電体2を露出させ端子の代わりとする。次に、カーボンブラックとフッ素樹脂を水とポリオキシエチレンアルキルエステル系界面活性剤を使って混練し、約 $200 \mu m$ のシート状に成形したガス拡散層3のシートを外側から巻き付ける。このときの巻き付け回数は2周以上とした。以上の工程により、3層構造の円筒型空気電極が作製される。5は、セロハンをビニロン不織布にラミネートしたセパレータである。6は、40wt%の水酸化カリウム水溶液（酸化亜鉛を3wt%含む）に3wt%のポリアクリル酸ソーダと1wt%のカルボキシメチルセルロースを加えてゲル化したものに、その2倍の重量の亜鉛粉末を加えて混合したゲル状亜鉛負極であり、その理論容量は $3700 mAh$ である。7は空気拡散紙、8は正極缶、9は絶縁チューブである。また10は空気取り入れ孔、11は電池を使用する前に剥がす密封シール、12は皿紙、13と14は、金属製のキャップで、この両者間に円筒型空気電極の端子をなす露出集電体を挟み込んで圧着し、これを正極缶8とスポット溶接している。15は有機封止剤、16は合成樹脂封口体、17は負極端子キャップ、18は釘状の負極集電体である。

【0010】（実験例1）種々のマンガン酸化物の耐アルカリ性の効果を実験例をもって説明する。種々のマンガン酸化物の粒度範囲を粒径 $10 \mu m$ 以下に分級し、40wt%の水酸化カリウム水溶液（酸化亜鉛を3wt%含む）に5日間浸漬した後の経時変化と、その種々のマンガン酸化物を用いて作製した空気電池の $60^\circ C$ で5日間密封保存した後、500mAで連続放電を行ったときの放電容量結果を表1に示す。

【0011】

【表1】

マンガン酸化物を40wt%の水酸化カリウム水溶液（酸化亜鉛を3wt%含む）に5日間浸漬後の経時変化

番号	マンガン酸化物	5日間のマンガン酸化物の経時変化	60℃で5日間密封静置後、500mA電流で放電における電流の放電容量(mAh)
①	MnO ₂	KMnO ₄ 析出	720
②	Mn ₂ O ₃	KMnO ₄ 析出	980
③	Mn ₂ O ₃ + Mn ₂ O ₄	KMnO ₄ 析出	1220
④	Mn ₂ O ₄	変化なし	2550

表1中①はMnO₂、②はMn₂O₃、③はMn₂O₃とMn₂O₄とが重量比で3:1に混合した混合物、④はMn₂O₄である。各マンガン酸化物について、上記のアルカリ水溶液中への5日間浸漬後、水洗、乾燥させ、粉末X線回折パターンによってそれぞれの変化を調べたところ、①～③では、マンガン酸化物が水酸化カリウムと反応してKMnO₄が生成しているのがわかった。しかし④は、浸漬前後で全く変化がなかった。このことから、Mn₂O₄が40wt%の水酸化カリウム水溶液（酸化亜鉛を3wt%含む）に対して安定であることがわかる。

【0012】また、放電容量は①が720mAh、②が980mAh、③が1220mAh、④が2550mAhとなり、①～③では、マンガン酸化物の触媒能がなくなり、劣化して放電特性が悪くなったと考えられる。一方④はマンガン酸化物が変質せず、触媒能の低下がなかったため、放電特性が良かったものと考えられる。

（実験例2）Mn₂O₄の比表面積の大きさと平均粒径を限定した理由を実験例をもって説明する。平均粒径の異なるMn₂O₄を作製するために、γ-MnOOHを還元雰囲気中において250、300、350、400、450℃の各温度で2時間以上焼成した。各焼成温度で作製したマンガン酸化物は、粉末X線回折測定によりMn₂O₄であることを確認した。その後、各Mn₂O₄の比表面積（日機装（株）-4201型マイクロトラックベータソープ自動表面積計）を測定した結果、前記の処理温度順に30、24、15、7、3m²/gとなった。また、粒度分布（JEOL/日本電子レーザ回折式粒度分布測定装置）を測定した結果は、平均粒径が順に2、6、10、17、18μmとなった。そして、各マンガン酸化物a、b、c、d、eを、活性炭粉末とフッ素樹脂結合剤と導電材とともに混合して空気電極を作製し、さらにそれを用いて電池A、B、C、D、Eを作製した。それらの電池を温度20℃、相対湿度40%の雰囲気下で、500mAの連続放電した放電電気量の結果を図2、図3に示す。図2から、比表面積が15～30m²/gのマンガン酸化物を用いた電池は、放電電気量2300mAh以上の放電が可能で放電特性に非常に効果の

あることがわかる。さらに、図3から平均粒径が10μm以下のマンガン酸化物を用いた電池も放電電気量2300mAh以上の放電をし、放電特性の改善に効果のあることがわかる。

【0013】

【発明の効果】以上のように本発明は、触媒として比表面積が15～30m²/g、あるいは平均粒径が10μm以下であるMn₂O₄を用いた空気電極を正極に使用することにより、高効率放電特性に優れた電池が実現できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】（A）本発明の実施例における円筒型空気亜鉛電池の構成半断面図

（B）同要部の拡大断面図

【図2】本発明の実施例における電池の触媒であるマンガン酸化物の比表面積と放電電気量との関係を示す図

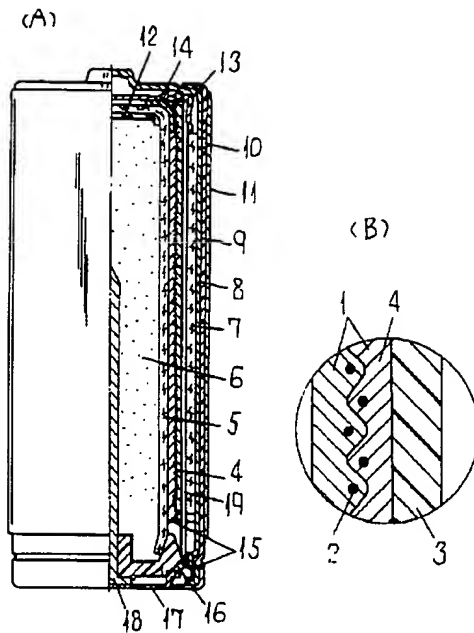
【図3】本発明の実施例における電池の触媒であるマンガン酸化物の平均粒径と放電電気量との関係を示す図

【符号の説明】

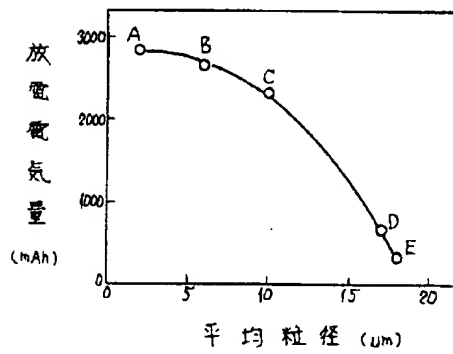
- 1 触媒層
- 2 集電体
- 3 ガス拡散層
- 4 円筒型空気極
- 5 セパレータ
- 6 ゲル亜鉛負極
- 7 空気拡散紙
- 8 正極缶
- 9 絶縁チューブ
- 10 空気取り入れ孔
- 11 密封シール
- 12 皿底紙
- 13 金属製外カップ
- 14 金属製内カップ
- 15 封止剤
- 16 樹脂成形体
- 17 底板
- 18 集電子

19 多孔膜

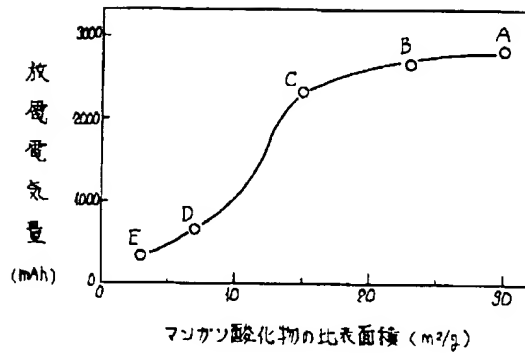
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 璋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.
